

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>D06P 5/00, 1/44, 1/52</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/03081</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Januar 2000 (20.01.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04646		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juli 1999 (05.07.99)			
(30) Prioritätsdaten: 1463/98 8. Juli 1998 (08.07.98) CH			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MHEIDLE, Mickael [FR/FR]; 6 rue Alphonse Daudet, F-68390 Sausheim (FR). GALEA, Bénédicte [FR/FR]; 29 rue du Stade, F-68170 Rixheim (FR).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: METHOD FOR PRINTING FIBROUS TEXTILE MATERIALS USING THE INK JET TECHNIQUE			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BEDRUCKEN VON TEXTILEN FASERMATERIALIEN NACH DEM TINTEN-STRAHLDRUCK-VERFAHREN			
(57) Abstract			
The invention relates to a method for printing fibrous textile materials using the ink jet technique. The method is characterised in that said fibrous materials are pre-treated with a pigment colour binder. After being pre-treated in this way, the fibrous materials are printed with an aqueous ink containing at least one pigment colour.			
(57) Zusammenfassung			
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahl-druck-Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Fasermaterialien mit einem Pigmentfarbstoffbinder vorbehandelt und die so vorbehandelten Fasermaterialien anschliessend mit einer wässrigen, mindestens einen Pigmentfarbstoff enthaltenden Tinte bedruckt.			

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren.

Tintenstrahldruck-Verfahren werden bereits seit einigen Jahren in der Textilindustrie angewendet. Diese Verfahren ermöglichen es, auf die sonst übliche Herstellung einer Druckschablone zu verzichten, so dass erhebliche Kosten- und Zeiteinsparungen erzielt werden können. Insbesondere bei der Herstellung von Mustervorlagen kann innerhalb deutlich geringerer Zeit auf veränderte Bedürfnisse reagiert werden.

Entsprechende Tintenstrahldruck-Verfahren sollten insbesondere optimale anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Zu erwähnen seien in diesem Zusammenhang Eigenschaften wie die Viskosität, Stabilität, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit der verwendeten Tinten. Ferner werden erhöhte Anforderungen an die Qualität der erhaltenen Drucke gestellt, wie z.B. bezüglich Farbstärke sowie Nassechtheitseigenschaften. Von den bekannten Verfahren werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt, so dass weiterhin ein Bedarf nach neuen Verfahren für den textilen Tintenstrahldruck besteht.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Fasermaterialien mit einem Pigmentfarbstoffbinder vorbehandelt und die so vorbehandelten Fasermaterialien anschliessend mit einer wässrigen, mindestens einen Pigmentfarbstoff enthaltenden Tinte bedruckt.

Als Pigmentfarbstoffe eignen sich für das erfindungsgemässe Verfahren sowohl anorganische Pigmente, wie z.B. Russ, Titandioxid oder Eisenoxide, als auch organische Pigmente, insbesondere solche der Phthalocyanin-, Anthrachinon-, Perinon-, Indigoid-, Thioindigoid-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyrrol-, Isoindolinon-, Perylen-, Azo-, Chinacridon- und Metallkomplexreihe, beispielsweise Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, sowie klassische Azofarbstoffe der  $\beta$ -Oxynaphthoesäure- und Acetoacetarylidreihe oder Metallsalze von Azofarbstoffen. Es können auch Gemische verschiedener organischen Pigmen-

te oder Gemische eines oder mehrerer anorganischer Pigmente mit einem oder mehreren organischen Pigmenten verwendet werden. Beispiele für solche Pigmentfarbstoffe sind im Colour Index, 3. Auflage (3. Revision 1987 inclusive Additions and Amendments bis No. 85) unter "Pigments" aufgeführt. Von besonderem Interesse sind Pigmentfarbstoffe der Monoazo-, Disazo-, Phthalocyanin- und Anthrachinonreihe, sowie anorganische Pigmentfarbstoffe, wie Russ oder Eisenoxide.

Besonders bevorzugte Pigmentfarbstoffe sind Farbstoffe der Formel



worin

R<sub>52</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Nitro oder Cyano,

R<sub>53</sub> Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

R<sub>54</sub> Wasserstoff, Halogen oder Phenylaminocarbonyl,

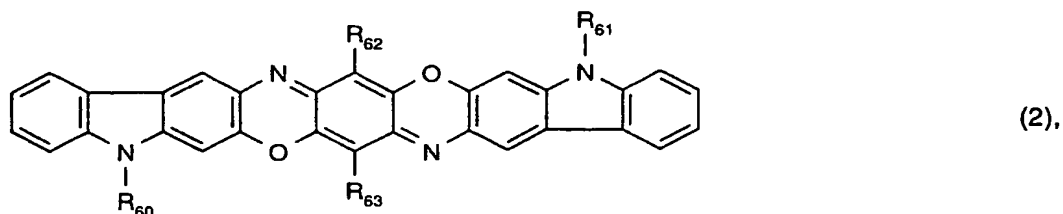
R<sub>55</sub> Wasserstoff oder Hydroxy, und

R<sub>56</sub> Wasserstoff oder ein Rest der Formel  ist, wobei

R<sub>57</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy,

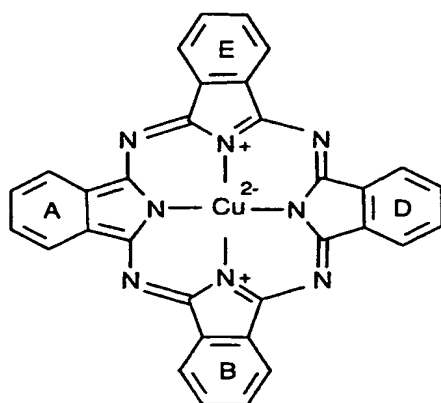
R<sub>58</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen, und

R<sub>59</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen ist,  
oder Farbstoffe der Formel



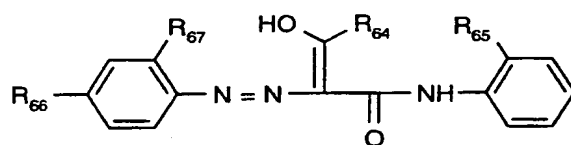
worin

$R_{60}$  und  $R_{61}$  voneinander unabhängig  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $R_{62}$  und  $R_{63}$  Halogen sind,  
oder Farbstoffe der Formel



(3),

wobei die Ringe A, B, D und E unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen  
substituiert sind,  
oder Farbstoffe der Formel



(4),

worin

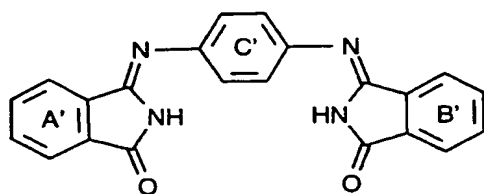
$R_{64}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

$R_{65}$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Nitro oder Cyano,

$R_{66}$  Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

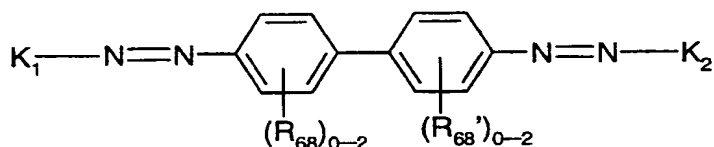
$R_{67}$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Nitro oder Cyano sind,

oder Farbstoffe der Formel



(5),

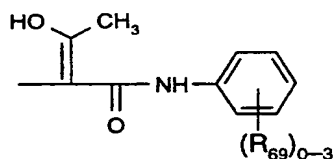
wobei die Ringe A' und B' unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen substituiert sind,  
oder Farbstoffe der Formel



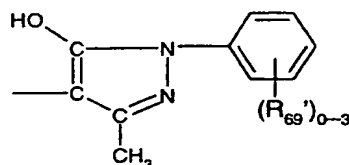
(6),

worin

$(R_{68})_{0-2}$  und  $(R_{68}')_{0-2}$  unabhängig voneinander für 0 bis 2 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Nitro oder Cyano stehen, und K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen Rest der Formel



oder

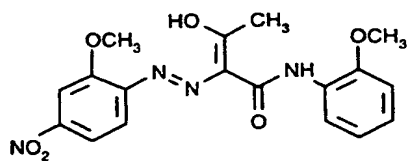


bedeuten, wobei

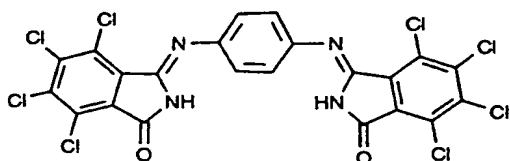
$(R_{69})_{0-3}$  und  $(R_{69}')_{0-3}$  unabhängig voneinander für 0 bis 3 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Nitro oder Cyano, insbesondere Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, stehen.

Von Interesse sind ferner anorganische Pigmentfarbstoffe, wie Russ oder Eisenoxide.

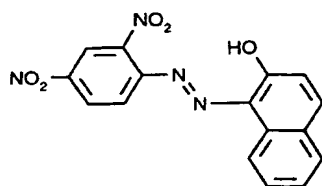
Von besonderem Interesse als Pigmentfarbstoffe sind die Farbstoffe der Formeln



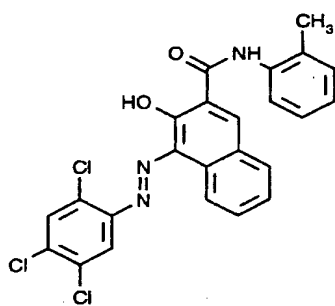
(7a),



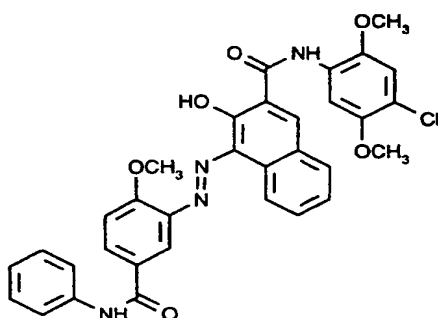
(7b),



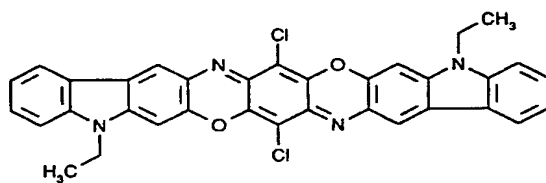
(7c),



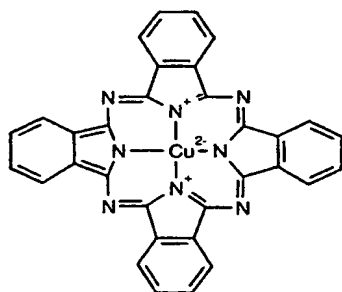
(7d),



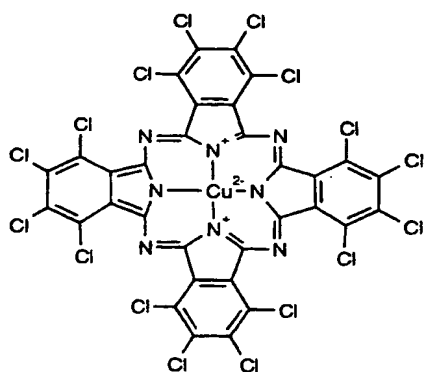
(7e),



(7f),



(7g), und



(7h).



Weitere interessante Pigmentfarbstoffe sind C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Red 101, C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 34, C.I. Pigment Yellow 83 sowie C.I. Pigment Yellow 128.

Besonders bevorzugt verwendet man in dem erfindungsgemässen Verfahren als Pigmentfarbstoffe solche der Formel (7e), (7g) sowie C.I. Pigment Yellow 83 und C.I. Pigment Black 7.

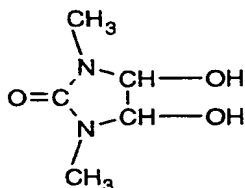
Die genannten Pigmentfarbstoffe sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Herstellungsverfahren, wie Diazotierungs-, Kupplungs-, Additions- und Kondensationsreaktionen, erhalten werden.

Als Binder kommen z.B. Acrylpolymerisate, wie z.B. Poly(meth)acrylsäureester, Poly(meth)acrylamid oder die Mischpolymerisate von (Meth)acrylsäureestern oder (Meth)acrylamid mit geeigneten Comonomeren, wie z.B. Malein-, Fumar-, Itacon-, Mesacon-, Citracon-, Vinylessig-, Vinyloxyessig-, Vinylpropion-, Croton-, Aconit-, Allylessig-, Allyloxyessig-, Allylmalon-, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfon-, Glutacon- oder Allylbernsteinsäure oder mit Estern dieser Säuren, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, (Meth)acrolein, N-Vinyl-N-methylacetamid, Vinylcaprolactam, Styrolerivate oder Vinylphosphonsäure; Polyamiderivate; Kunstharzdispersionen; Mischpolymerisate auf Vinylbasis; Diamid-Aldehyd-Vorkondensate; Mischpolymerisate enthaltend N-Vinyllactam oder Polymerisate auf Butadienbasis, in Betracht. Als Comonomere geeignet sind insbesondere die Ester von den obengenannten Säuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoholen, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- oder Butylalkohol.

Von besonderer Bedeutung sind Pigmentfarbstoffbinder, die durch Polymerisation von mindestens einer der Komponenten Acrylsäure; andere Acrylmonomere, wie z.B. Acrylsäureester; und Urethan erhalten werden. Von besonderem Interesse sind Mischungen von Pigmentfarbstoffbindern, wobei eine Mischungskomponente auf dem Polymerisationsprodukt von Acrylsäure und eine weitere Mischungskomponente auf dem Polymerisationsprodukt von Acrylsäure und Urethan basiert. In Betracht kommen ferner auch andere Polyacrylverbindungen, wie polymere Methacryl- oder Crotonsäuren oder ähnliche polymere Carbonsäuren. Als Beispiele seien Carboset® 531 und Sancure® AU-4010 genannt.

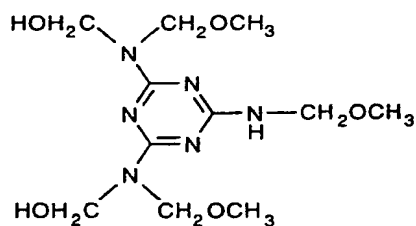
Ferner können auch zusätzlich Vernetzer verwendet werden. Diese können gleichzeitig mit den Pigmentfarbstoffbindern oder vor oder nach den Pigmentfarbstoffbindern auf das Fasermaterial aufgebracht werden. Vorzugsweise werden sie gleichzeitig mit den Pigmentfarbstoffbindern auf das Fasermaterial aufgebracht.

Als Vernetzer eignen sich z.B. wasserlösliche Melamin-, Formaldehyd-Melamin- und Formaldehyd-Harnstoffharze oder Vorkondensate, wie Trimethylolmelamin, Hexamethylolmelamin oder Dimethylolharnstoff oder wasserlösliche Formaldehyd-(Vor)kondensationsprodukte mit Formamid, Thioharnstoff, Guanidin, Cyanamid, Dicyandiamid und/oder wasserlöslichen organischen Sulfonaten wie z.B. Natriumsalz der Naphthalinsulfonsäure, oder Glyoxalharnstoffderivate, wie z.B. die Verbindung der Formel

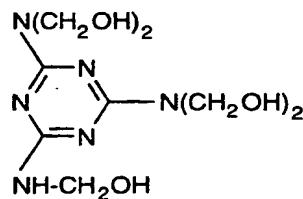


und vor allem N-Methylolderivate von stickstoffhaltigen Verbindungen wie z.B. gegebenenfalls veretherte Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder N-Methylol-Harnstoff Verbindungen.

Beispiele für die gegebenenfalls veretherte Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukte sind die Verbindungen der Formeln



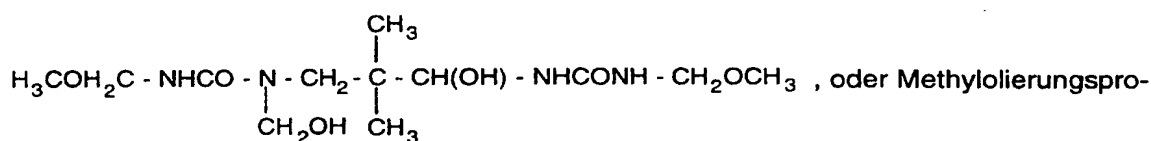
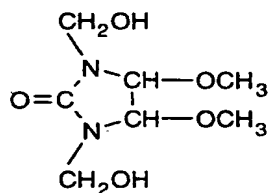
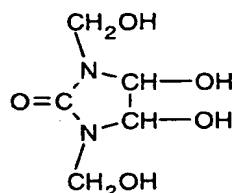
oder



Bei den gegebenenfalls veretherten N-Methylol-Harnstoff-Verbindungen handelt es sich z.B. um gegebenenfalls nachträglich veretherte Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, wobei als Harnstoffderivate beispielsweise cyclische Ethylen-

oder Propylen-Harnstoffe, die in der Alkylengruppe auch Substituenten wie Hydroxylgruppen enthalten können, Urone oder gegebenenfalls substituierte Triazonharze in Frage kommen.

Beispiele für entsprechende N-Methylol-Harnstoff-Verbindungen sind gegebenenfalls modifizierte N-Methylol-Hydroxyethylenharnstoff-Produkte, z.B. die Verbindungen der Formel



dukte auf Basis von Propylenharnstoff oder Ethylenharnstoff/Melamin.

Bevorzugte Vernetzer sind gegebenenfalls modifizierte N-Methylol-Hydroxyethylenharnstoff-Verbindungen, Methylolierungsprodukte auf Basis von Propylenharnstoff oder Ethylenharnstoff/Melamin und insbesondere gegebenenfalls veretherte Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Es können auch Mischungen von zwei oder mehreren verschiedenen wasserlöslichen Vernetzern verwendet werden, z.B. eine aus einem unverätherten und einem nur teilweise verätherten Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukt bestehende Mischung. Gewünschtenfalls können noch Vernetzungskatalysatoren verwendet werden.

Als Vernetzungskatalysatoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren z.B. alle üblicherweise als Katalysator für die Knitter- und Krumpffreiausrüstung verwendeten Mittel in Frage, wie sie aus dem Textilhilfsmittelkatalog 1991, Konradin Verlag R. Kohlhammer, Leinfelden-Echterdingen 1991, bekannt sind. Beispiele für geeignete Vernetzungskatalysatoren sind anorganische Säuren, z.B. Phosphorsäure; Lewis-Säuren, z.B. Zinkchlorid, Zirkonoxychlorid,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ; Ammoniumsalze, z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid; oder Hydrohalogenide, insbesondere Hydrochloride organischer Amine, z.B.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3 \cdot \text{HCl}$ . Bevorzugt ist die Verwendung von Ammoniumsalzen oder magnesiumhaltigen Lewis-Säuren und insbesondere von Ammoniumchlorid oder Magnesiumchlorid.

Der Vernetzungskatalysator wird vorzugsweise zusammen mit der Tinte auf das Fasermaterial aufgebracht und ist besonders bevorzugt in der Tinte enthalten.

Die Tinten enthalten bevorzugt einen Gesamtgehalt an Farbstoffen von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Als untere Grenze ist hierbei eine Grenze von 2,5 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% und vorzugsweise 10 Gew.-%, bevorzugt.

Bevorzugt sind für das erfindungsgemässe Verfahren solche Tinten, welche eine Viskosität von 1 bis 40 mPa·s (Millipascalsekunde), insbesondere 1 bis 20 mPa·s und vorzugsweise 1 bis 10 mPa·s aufweisen. Von besonderer Bedeutung sind Tinten, welche eine Viskosität von 2 bis 5 mPa·s aufweisen. Ferner sind Tinten von Bedeutung welche eine Viskosität von 10 bis 30 mPa·s aufweisen.

Die Tinten können, u.a. zwecks Einstellung der Viskosität, Verdickungsmittel natürlicher oder synthetischer Herkunft enthalten.

Als Beispiele für Verdickungsmittel seien handelsübliche Alginatverdickungen, Stärkeether oder Johannisbrotkernmehlether genannt. Ferner seien Celluloseäther genannt.

Als Celluloseäther kommen z.B. Methyl-, Aethyl-, Carboxymethyl-, Hydroxyäthyl-, Methylhydroxyäthyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxypropylmethylcellulose in Betracht. Bevorzugt sind Carboxymethylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose. Die Celluloseäther sind vorzugsweise wasserlöslich. Als synthetische Verdickungsmittel seien ferner z.B. solche auf Basis von Poly(meth)acrylsäuren oder Poly(meth)acrylamiden genannt. Als Alginat kommen insbesondere Alkialginat und vorzugsweise Natriumalginat in Betracht. Die Verdickungsmittel werden in der Tinte üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet. Diese Verdickungsmittel erlauben die Einstellung einer bestimmten Viskosität der Tinte.

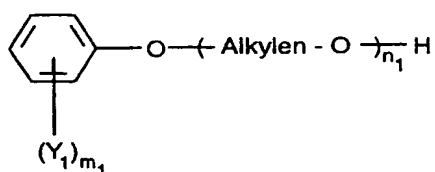
Als weitere Zusätze können die Tinten Tenside, Redispergiermittel oder Feuchthaltemittel enthalten.

Als Tenside kommen die handelsüblichen anionischen oder nichtionogenen Tenside in Betracht. Als Redispergiermittel ist z.B. Betain zu erwähnen.

Die Pigmentfarbstoffe werden zweckmässigerweise in dispergierter Form eingesetzt. Zur Herstellung der Farbstoffdispersionen können die üblichen Dispergiermittel, vorzugsweise nichtionogene Dispergiermittel, verwendet werden.

Als nichtionogene Dispergiermittel eignen sich insbesondere Verbindungen, welche aus der Gruppe der

(ca) Alkylenoxidaddukte der Formel



(10)

worin  $\text{Y}_1$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht und  $m_1$  1 bis 4 und  $n_1$  4 bis 50 sind,

(cb) Alkylenoxiaddukte an

(cba) gesättigte oder ungesättigte 1-6-wertige aliphatische Alkohole,

(cbb) Fettsäuren,

(cbc) Fettamine,

(cbd) Fettamide,

(cbe) Diamine,

(cbf) Sorbitanester,

(cc) Alkylenoxid-Kondensationsprodukte (Blockpolymerisate)

(cd) Polymerisate von Vinylpyrrolidon, Vinylacetat oder Vinylalkohol und

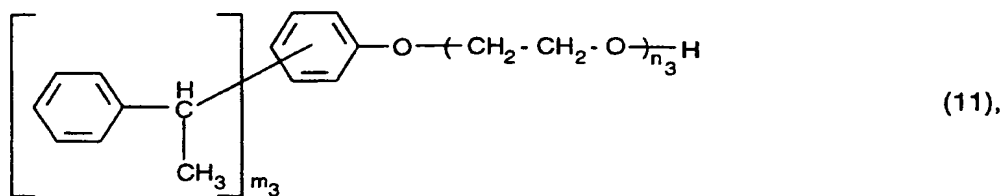
(ce) Co- oder Ter-polymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat und/oder Vinylalkohol, ausgewählt sind.

Gut geeignete Komponenten (ca) sind Polyaddukte von 4 bis 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Phenols, das mindestens eine C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Tolygruppe, eine  $\alpha$ -Tolylethylgruppe, eine Benzylgruppe, eine  $\alpha$ -Methylbenzylgruppe oder eine  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzylgruppe aufweist, wie z.B. Butylphenol, Tributylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Dinonylphenol, o-Phenylphenol, Benzylphenol, Dibenzylphenol,  $\alpha$ -Tolylethylphenol, Dibenzyl-(nonyl)-phenol,  $\alpha$ -Methylbenzylphenol, Bis-( $\alpha$ -Methylbenzyl)-phenol oder Tris-( $\alpha$ -methylbenzyl)-phenol, wobei diese Addukte einzeln oder in Mischung verwendet werden können.

Von besonderem Interesse als Komponente (ca) sind Addukte von 6 bis 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 4-Nonylphenol, an 1 Mol Dinonylphenol oder besonders an 1 Mol von Verbindungen, die durch Anlagerung von 1 bis 3 Mol von Styrolen an 1 Mol Phenole hergestellt werden.

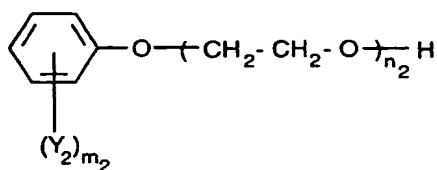
Die Herstellung der Styrolanlagerungsprodukte erfolgt in bekannter Weise vorzugsweise in Gegenwart von Katalysatoren, wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure oder vor allem Zinkchlorid. Als Styrole kommen zweckmässigerweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol oder Vinyltoluol (4-Methylstyrol) in Betracht. Beispiele für die Phenole sind Phenol, Kresole oder Xylenole.

Ganz besonders bevorzugt sind Ethylenoxidaddukte der Formel (21)



worin  $m_3$  1 bis 3 und  $n_3$  8 bis 30 bedeuten.

Ebenfalls bevorzugt sind Ethylenoxidaddukte der Formel



(12),

worin  $Y_2$   $C_4$ - $C_{12}$ -Alkyl, Phenyl, Toly, Toly- $C_1$ - $C_3$ -alkyl oder Phenyl- $C_1$ - $C_3$ -alkyl, wie z.B. a-Methyl- oder a,a-Dimethylbenzyl bedeutet, und  $m_2$  1 bis 3 und  $n_2$  4 bis 40 sind.

Die nichtionogene Komponente (cb) ist vorteilhafterweise

- ein Alkylnoxidanlagerungsprodukt von 1 bis 100 Mol Alkylnoxid, z.B. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, eines 3- bis 6-wertigen aliphatischen Alkohols oder eines gegebenenfalls durch Alkyl, Phenyl, a-Tolyethyl, Benzyl, a-Methylbenzyl oder a,a-Dimethylbenzyl substituierten Phenols (cba);
- ein Alkylnoxidanlagerungsprodukt von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 80 Mol Ethylenoxid wobei einzelne Ethylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie Styroloxid und/oder Propylenoxid, ersetzt sein können, an höhere ungesättigte oder gesättigte Monoalkohole (cba), Fettsäuren (cbb), Fettamine (cbc) oder Fettamide (cbd) mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- ein Alkylnoxidanlagerungsprodukt, vorzugsweise ein Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukt an Ethylendiamin (cbe);
- ein ethoxyliertes Sorbitanester mit langkettigen Estergruppen, wie z.B. Polyoxiethylen-Sorbitanmonolaurat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten oder Polyoxiethylen-Sorbitantrioleat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten (cbf).

Bevorzugte Komponenten (cc) sind Ethylenoxidaddukte an Polypropylenoxid (sogenannte EO-PO-Blockpolymere) und Propylenoxidaddukte an Polyethylenoxid (sogenannte umgekehrte EO-PO-Blockpolymere).

Besonders bevorzugt sind Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere mit Molekulargewichten der Polypropylenoxidbasis von 1700 bis 4000 und einem Ethylenoxidgehalt im Gesamtmolekül von 30-80%, insbesondere 60-80%.

Besonders bevorzugt enthalten die Tinten Feuchthaltemittel, üblicherweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Als Feuchthaltemittel kommen insbesondere mehrwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin und Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von vorzugsweise 200 bis 800, in Betracht. Von besonderem Interesse sind Glycerin, Propylenglykol oder Diethylenglykol.

Gewünschtenfalls können die Tinten noch Säurespender wie Butyrolacton oder Natriumhydrogenphosphat, Konservierungsmittel, Pilz- und/oder Bakteriewachstum hemmende Stoffe, schaumdämpfende Mittel, Netzmittel, Sequestriermittel, Emulgatoren, wasserunlösliche Lösungsmittel, Oxidationsmittel oder Entlüftungsmittel enthalten.

In Betracht kommen als Konservierungsmittel vor allem formaldehydabgebende Mittel, wie z.B. Paraformaldehyd und Trioxan, vor allem wässrige, etwa 30 bis 40-gewichtsprozentige Formaldehydlösungen, als Sequestriermittel z.B. nitrilotriessigsäures Natrium, ethylendi-aminetraessigsäures Natrium, vor allem Natrium-Polymethaphosphat, insbesondere Natrium-Hexamethaphosphat, als Emulgatoren vor allem Addukte aus einem Alkylenoxid und einem Fettalkohol, insbesondere einem Addukt aus Oleylalkohol und Ethylenoxid, als wasserunlösliche Lösungsmittel hochsiedende, gesättigte Kohlenwasserstoffe, vor allem Paraffine mit einem Siedebereich von etwa 160 bis 210°C (sogenannte Lackbenzine), als Oxidationsmittel z.B. eine aromatische Nitroverbindung, vor allem eine aromatische Mono- oder Dinitrocarbonsäure oder -sulfonsäure, die gegebenenfalls als Alkylenoxidaddukt vorliegt, insbesondere eine Nitrobenzolsulfonsäure und als Entlüftungsmittel z.B. hochsiedende Lösungsmittel, vor allem Terpentinöle, höhere Alkohole, vorzugsweise C<sub>8</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkohole, Terpenalkohole oder Entlüftungsmittel auf Basis von Mineral- und/oder Silikonölen, insbesondere Handelsformulierungen aus etwa 15 bis 25 Gewichtsprozent eines Mineral- und Silikonölgemisches und etwa 75 bis 85 Gewichtsprozent eines C<sub>8</sub>-Alkohols wie z.B. 2-Ethyl-n-hexanol. Diese werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet.

Die Tinten können in der für Pigmentfarbstoffe üblichen Weise durch Mischen der einzelnen Bestandteile in der gewünschten Menge Wasser hergestellt werden. Die Pigmentpartikel weisen in der fertigen Tinte vorzugsweise ein definiertes Kornspektrum auf und sollten



insbesondere eine bestimmte Korngrösse, die z.B. 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere 5  $\mu\text{m}$ , beträgt, nicht überschreiten. Vorzugsweise weisen die Pigmentpartikel eine mittlere Korngrösse von 1  $\mu\text{m}$  oder weniger auf. Ein definiertes Kornspektrum kann beispielsweise erhalten werden, wenn die Pigmente nass gemahlen werden und das Kornspektrum laufend durch Laserkorngrössenanalyse überwacht wird.

Vor dem Bedrucken des Fasermaterials wird dieses mit einem Pigmentfarbstoffbinder vorbehandelt. Der Pigmentfarbstoffbinder wird hierbei in Form einer wässrigen Flotte auf das Fasermaterial aufgebracht, was durch unterschiedlichste Verfahren, wie z.B. mittels üblicher Druckmaschinen, durch Spraysen oder mittels des Foulardverfahrens, erfolgen kann. Gegebenenfalls wird das Fasermaterial anschliessend getrocknet.

Die wässrige alkalische Flotte enthält mindestens einen Pigmentfarbstoffbinder, z.B. in einer Menge von 20 bis 200 g/l Flotte, insbesondere 40 bis 200 g/l Flotte und vorzugsweise 50 bis 150 g/l Flotte. Weiterhin kann die wässrige Flotte Verdickungsmittel in einer Menge von z.B. 5 bis 20 g/l enthalten. Ferner kann mit dieser wässrigen Flotte auch das Vernetzungsmittel aufgebracht werden, welches dann in der Flotte in einer Menge von ca. 1 bis 50 g/l enthalten ist. Für die genannten Pigmentfarbstoffbinder, Verdickungsmittel und Vernetzungsmittel gelten hierbei die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen.

Als weitere Bestandteile der wässrigen Flotte seien Netzmittel, üblicherweise in Mengen von 1 bis 10 g/l Flotte, sowie Chemikalien, wie Alkali, in Mengen von z.B. 0,1 bis 10 g/l genannt. Als Beispiele für solche Chemikalien sind wässrige ammoniakalische Lösungen sowie Dimethylethanolamin zu nennen.

Gemäss dem für die Vorbehandlung bevorzugten Foulardverfahrens wird die Ware mit der wässrigen Flotte imprägniert. Die Flottenaufnahme beträgt hierbei z.B. 20 bis 150%, insbesondere 40 bis 120% und vorzugsweise 50 bis 100%, bezogen auf das Gewicht des zu bedruckenden Fasermaterials.

Das erfindungsgemässe Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien kann mit an und für sich bekannten für den textilen Druck geeigneten Tintenstrahl Druckern ausgeführt werden.

Im Falle des Tintenstrahldruck-Verfahrens werden einzelne Tropfen der Tinte kontrolliert aus einer Düse auf ein Substrat gespritzt. Ueberwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei nicht für den Druck benötigte Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und rezykliert werden. Im Falle der Drop on demand-Methode hingegen werden Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt; d.h. es werden nur dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z.B. mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren der Druck mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren ferner der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode.

Als textile Fasermaterialien kommen insbesondere hydroxylgruppenhaltige Fasermaterialien in Betracht. Bevorzugt sind cellulosehaltige Fasermaterialien, die ganz oder teilweise aus Cellulose bestehen. Beispiele sind natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Leinen oder Hanf und regenerierte Fasermaterialien wie z.B. Viskose sowie Lyocell. Besonders bevorzugt sind hierbei Viskose oder vorzugsweise Baumwolle. Cellulosehaltige Mischgewebe sind z.B. Mischgewebe aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern. Als weitere Fasermaterialien seien Wolle, Seide, Polyvinyl, Polyacrylnitril, Polyamid, Aramid, Polypropylen und Polyurethan genannt. Die genannten Fasermaterialien liegen vorzugsweise als flächige textile Gewebe, Gewirke oder Bahnen vor.

Nach dem Bedrucken wird das Fasermaterial vorteilhafterweise getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen bis 150°C, insbesondere 80 bis 120°C, und anschliessend wird der Druck fixiert.

Die Fixierung des Drucks kann z.B. durch eine Hitzebehandlung erfolgen, welche vorzugsweise bei einer Temperatur von 120 bis 190°C ausgeführt wird. Die Fixierung erfolgt hierbei bevorzugt 1 bis 8 Minuten.

Die Fixierung kann jedoch auch mit ionisierender Strahlung oder durch Bestrahlung mit UV-Licht erfolgen.

Vorteilhafterweise wird das bedruckte oder gefärbte Fasermaterial bei erhöhter Temperatur,

z.B. zwischen 40 und 120° C, insbesondere zwischen 60 und 100° C, bestrahlt und fixiert. Die Bestrahlung kann dabei entweder unmittelbar nach dem Trocknungsvorgang stattfinden, oder man kann auch das kalte bedruckte Fasermaterial vor der Bestrahlung auf die gewünschte Temperatur erwärmen, z.B. in einem Infrarotheizgerät.

Unter ionisierender Strahlung soll eine Strahlung verstanden werden, die mit einer Ionisationskammer nachgewiesen werden kann. Sie besteht entweder aus elektrisch geladenen, direkt ionisierenden Teilchen, die in Gasen längs ihrer Bahn durch Stoss Ionen erzeugen oder aus ungeladenen, indirekt ionisierenden Teilchen oder Photonen, die in Materie direkt ionisierende geladene Sekundärteilchen erzeugen, wie die Sekundärelektronen von Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlen oder die Rückstosskerne (insbesondere Protonen) von schnellen Neutronen; ebenfalls indirekt ionisierende Teilchen sind langsame Neutronen, die durch Kernreaktionen teils unmittelbar, teils über Photonen aus ( $\beta, \gamma$ )-Prozessen energiereiche geladene Teilchen erzeugen können. Als schwere geladene Teilchen kommen Protonen, Atomkerne oder ionisierte Atome in Betracht. Von besonderer Wichtigkeit für den erfindungsgemässen Prozess sind leichte geladene Teilchen, z.B. Elektronen. Als Röntgenstrahlung kommt sowohl die Bremsstrahlung als auch die charakteristische Strahlung in Betracht. Als wichtige Teilchenstrahlung schwerer geladener Teilchen sei die  $\alpha$ -Strahlung genannt.

Die Erzeugung der ionisierenden Strahlung kann nach einer der üblichen Methoden erfolgen. So können z.B. spontane Kernumwandlungen als auch Kernreaktionen (erzwungene Kernumwandlungen) zur Erzeugung herangezogen werden. Als Strahlenquellen kommen entsprechend natürliche oder künstliche radioaktive Stoffe und vor allem Atomreaktoren in Betracht. Die in solchen Reaktoren durch Kernspaltung anfallenden radioaktiven Spaltprodukte stellen eine weitere wichtige Strahlenquelle dar.

Eine weitere in Betracht kommende Methode der Erzeugung von Strahlung ist die mittels einer Röntgenröhre.

Von besonderer Bedeutung sind Strahlen, die aus in elektrischen Feldern beschleunigten Teilchen bestehen. Als Strahlenquellen kommen hier Thermo-, Elektronenstoss-, Niederspannungsbogen-, Kalkathoden- und Hochfrequenzquellen in Betracht.

Von besonderer Bedeutung für das Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Elektronen-

strahlen. Diese werden durch Beschleunigung und Bündelung von Elektronen erzeugt, die durch Glüh-, Feld- oder Photoemission sowie durch Elektronen- oder Ionenbombardement aus einer Kathode emittiert werden. Strahlenquellen sind Elektronenkanonen und Beschleuniger üblicher Bauart. Beispiele für Strahlenquellen sind aus der Literatur bekannt, z.B. International Journal of Electron Beam & Gamma Radiation Processing, insbesondere 1/89 Seiten 11-15; Optik, 77 (1987), Seiten 99-104.

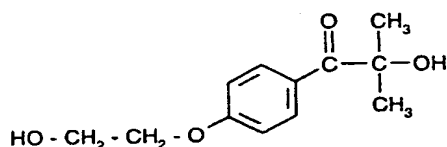
Als Strahlenquellen für Elektronenstrahlen kommen ferner  $\beta$ -Strahler, wie z.B. das Strontium-90 in Betracht.

Als technisch vorteilhaft anwendbare ionisierende Strahlen seien ausserdem die  $\gamma$ -Strahlen genannt, die insbesondere mit Cäsium-137- oder Kobalt-60-Isotopenquellen leicht herstellbar sind.

Die Fixierung mit ionisierender Strahlung erfolgt in der Regel so, dass ein erfindungsgemäss bedrucktes und getrocknetes Textilfasermaterial durch den Strahl eines Elektronenbeschleunigers bei Temperaturen zwischen 60 und 100° C hindurchgeführt wird. Dies geschieht mit einer solchen Geschwindigkeit, dass eine bestimmte Bestrahlungsdosis erreicht wird. Die normalerweise anzuwendenden Bestrahlungsdosen liegen zwischen 0,1 und 15 Mrad bei einer Beschleunigerspannung zwischen 160 und 300 kV, wobei die Bestrahlungsdosis vorteilhaft zwischen 0,1 und 4 Mrad liegt. Bei einer Dosis von weniger als 0,1 Mrad ist im allgemeinen der Fixiergrad zu gering, bei einer Dosis von mehr als 15 Mrad tritt häufig Schädigung des Fasermaterials und des Farbstoffes ein. Bei der Ausführung der Fixierung mittels ionisierender Strahlung muss selbstverständlich auf die jeweiligen technischen Voraussetzungen Rücksicht genommen werden. So richtet sich die spezielle Ausführungsform vor allem nach der Art der zu verwendenden ionisierenden Strahlen und ihrer Erzeugungsweise. Soll zum Beispiel das bedruckte Fasermaterial mit  $\gamma$ -Strahlen bestrahlt werden, so wird diese in eine Zelle eingeschlossen der Strahlung ausgesetzt. Werden bei geringer Strahlenintensität höhere Bestrahlungsdosen gewünscht, so kann das zu bestrahlende Material in mehreren Durchgängen der Strahlung ausgesetzt werden.

Bei Verwendung ultravioletter Strahlung ist in der Regel das Vorliegen eines Photoinitiators erforderlich. Der Photoinitiator absorbiert die Strahlung, um freie Radikale, die die Polymerisation einleiten, zu erzeugen. Beispiele für erfindungsgemäss verwendete

Photoinitiatoren beziehungsweise Photoinitiatoren sind Carbonylverbindungen wie 2,3-Hexandion. Diacetylacetophenon, Benzoin und Benzoinether wie Dimethyl-, Ethyl- und Butyl-derivate, z.B. 2,2-Diethoxyacetophenon und 2,2-Dimethoxyacetophenon, Benzophenon bzw. ein Benzophenon-Salz und Phenyl-(1-hydroxycyclohexyl)-keton oder ein Keton der Formel



Benzophenon in Kombination mit einem Katalysator wie Triäthylamin, N,N'-Dibenzylamin und Dimethylaminoethanol und Benzophenon plus Michlers Keton; Acylphosphinoxide; stickstoffhaltige Verbindungen wie Diazomethan, Azo-bis-isobutyronitril, Hydrazin, Phenylhydrazin sowie Trimethylbenzylammoniumchlorid; und schwefelhaltige Verbindungen wie Benzolsulfonat, Diphenyl-disulfid sowie Tetramethylthiuramdisulfid, sowie phosphorhaltige Verbindungen, wie z.B. Phosphinoxide. Derartige Photoinitiatoren werden für sich allein oder in Kombination miteinander verwendet.

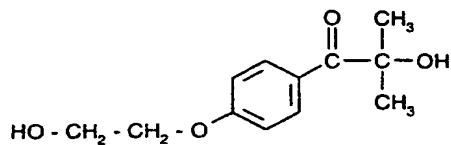
Der Anteil an Photoinitiatoren in den aufgetragenen Färbekomponenten direkt vor der Bestrahlung beträgt 0,01-20%, vorzugsweise 0,1-5%, bezogen auf die gesamte Menge der eingesetzten farblosen polymerisierbaren Verbindungen.

Sowohl wasserlösliche wie auch wasserunlösliche Photoinitiatoren sind geeignet. Ausserdem sind copolymerisierbare Photoinitiatoren, wie sie z.B. in "Polymers Paint Colour Journal, 180, S42f (1990)" erwähnt werden, von besonderem Vorteil.

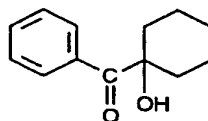
Geeignet sind auch kationische Photoinitiatoren wie Triarylsulfoniumsalze, Diaryliodoniumsalze, Diaryleisenkomplexe oder allgemein Strukturen, wie beschrieben in "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for coatings, inks & paints" Band 3, herausgegeben von SITA Technology Ltd., Gardiner House, Broomhill Road, London, 1991.

Bevorzugt werden Acylphosphinoxide wie z. B. (2,4,6 Trimethylbenzoyl)(diphenyl)phosphinoxid,

oder Photoinitiatoren der Formel

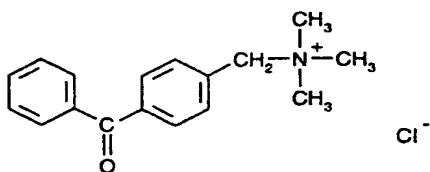


oder

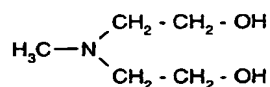


eingesetzt

oder ein Photoinitiator der Formel

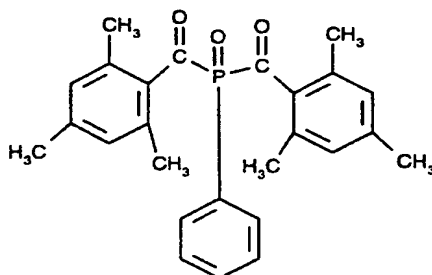
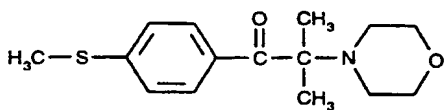
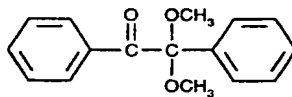
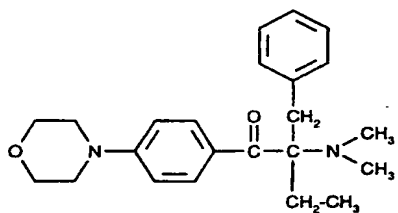


zusammen mit einem Photoinitiator der beiden zuvor genannten Formeln oder einem Photoinitiator der Formel

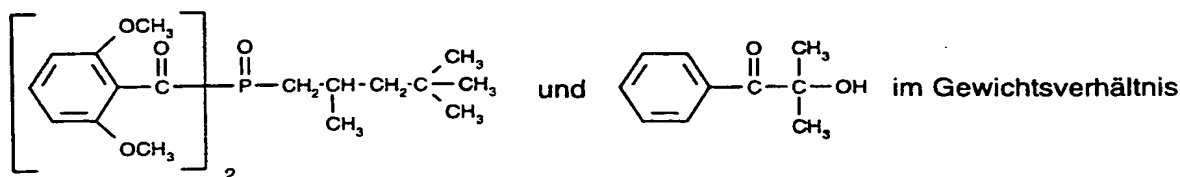


oder Benzophenon zusammen mit einem Photoinitiator der obigen drei Formeln eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden die folgenden Photoinitiatoren eingesetzt:

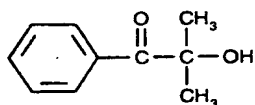


sowie die Mischung der Verbindungen der Formeln



von 50:50 bis 10:90

sowie die Mischung der Verbindung der Formel



und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphin im Gewichtsverhältnis 20:80 bis 60:40.

Bei dem zu verwendenden UV-Licht handelt es sich um Strahlung, deren Emission zwischen 200 und 450 nm, insbesondere zwischen 210 und 400 nm, liegt. Die Strahlung wird vorzugsweise künstlich mit Hoch -, Mittel - oder Nieder - Druck Quecksilber-Dampf lampen, Halogenlampen, Metallhalogenid -, Xenon - oder Wolframlampen, Kohlelichtbogen - oder Fluoreszenz lampen, H - und D - Lampen, superaktinischen Leuchtstoffröhren und Laser erzeugt.

Vorteilhafterweise werden Kapillar-Quecksilber-Hochdrucklampen oder Quecksilber-Hochdrucklampen oder Quecksilber-Niederdrucklampen verwendet.

Von ganz besonderem Vorteil sind Quecksilber-Hochdrucklampen und Quecksilber-Mitteldrucklampen, die auch z.B. mit Eisen- oder Galliumhalogenid dotiert sein können. Diese Lampen können auch mit Mikrowellen angeregt oder gepulst betrieben werden, um die Strahlung in Peaks zu konzentrieren. Auch bei Xenonlampen ist gepulster Betrieb möglich, wenn man einen höheren Anteil an längerwelligem UV-Licht benötigt.

Generell sind die üblichen UV-Strahlungsquellen wie beschrieben in "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", Band 1, herausgegeben von SITA Technology, Gardiner House, Broomhill Road, London, 1991, geeignet.

Die genaue Bestrahlungszeit der Drucke wird sich nach der Leuchtstärke der UV-Quelle, dem Abstand von der Lichtquelle, Art und Menge an Photoinitiator sowie der Durchlässigkeit der Formulierung und des textilen Substrats für UV-Licht richten.

Übliche Bestrahlungszeiten mit dem UV-Licht betragen 1 Sekunde bis 20 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 2 Minuten. Die Fixierung kann durch Unterbrechung der Lichtestrahlung beendet werden, so dass sie auch diskontinuierlich durchgeführt werden kann.

Die Bestrahlung kann in der Atmosphäre eines inerten Schutzgases, z.B. unter Stickstoff durchgeführt werden, um eine Inhibierung durch Sauerstoff zu verhindern. Die Sauerstoff-Inhibierung kann auch wirksam durch Zusatz von sogenannten "Anti Blocking Agents", das sind Amine und speziell vor allem auch Aminoacrylate, unterdrückt werden.

Im Anschluss an die Fixierung kann das bedruckte Fasermaterial in üblicher Weise ausgewaschen und getrocknet werden

Sowohl der Ink-Jet Druck, als auch die nachfolgende Trocknung und die Fixierung können auch in einem einzigen Schritt ausgeführt werden. Gemeint ist hiermit insbesondere, dass diese Schritte kontinuierlich ausgeführt werden. D.h. dass hintereinander Apparaturen für den Ink-Jet Druck, die Trocknung und die Fixierung angebracht sind, durch welche das zu bedruckende Fasermaterial kontinuierlich hindurch bewegt wird. Die Apparaturen für den Ink-Jet Druck, die Trocknung und die Fixierung können auch in einer einzigen Maschine vereint sein. Das Fasermaterial wird kontinuierlich durch diese Maschine transportiert und ist dann nach Verlassen dieser Maschine fertiggestellt. Die Trocknung kann hierbei z.B. mittels thermischer Energie (wie z.B. oben angegeben) oder insbesondere mittels Infrarotstrahlung (IR) erfolgen. Die Fixierung kann hier z.B. wie z.B. oben angegeben erfolgen.

Selbstverständlich kann auch der Ink-Jet Druck separat erfolgen und Trocknung und Fixierung werden wie oben angegeben kontinuierlich, z.B. in einer einzigen Maschine, ausgeführt.

Mit den oben genannten Druckverfahren ist es möglich, die Fasermaterialien sowohl in einer einzigen Nuance als auch in voneinander verschiedenen Nuancen zu bedrucken. Erfolgt das Bedrucken in einer Nuance, so kann das Bedrucken des Fasermaterials ganzflächig oder auch mit einem Muster erfolgen. Hierzu reicht naturgemäss die Verwendung einer einzigen Tinte; die gewünschte Nuance kann jedoch auch durch den Druck mit mehreren Tinten mit voneinander verschiedenen Nuancen erstellt werden. Soll ein Druck auf dem Fasermaterial erstellt werden, welcher mehrere voneinander verschiedene Nuancen aufweist, so erfolgt



das Bedrucken des Fasermaterials mit mehreren Tinten, welche jeweils die gewünschte Nuance aufweisen oder so gedruckt werden, dass die jeweilige Nuance erstellt wird (z.B. dadurch, dass Tinten mit verschiedenen Nuancen übereinander auf das Fasermaterial gedruckt werden und so die zu erzielende Nuance ergeben).

Ferner ist es möglich, ein flächiges Fasermaterial beidseitig zu bedrucken. Hierbei kann z.B. eine Seite des Fasermaterials in einer Nuance bedruckt werden, z.B. ganzflächig, und die andere Seite des Fasermaterials wird mit einem Muster in einer oder mehreren voneinander verschiedenen Nuancen bedruckt. Selbstverständlich kann prinzipiell diese Seite auch ebenfalls ganzflächig in einer Nuance bedruckt werden. Ein solches Verfahren kann z.B. so ausgeführt werden, dass an jeder Seite des zu bedruckenden flächigen Fasermaterials einer oder mehrere Druckköpfe vorhanden sind. Es werden dann beide Seiten des Fasermaterials gleichzeitig bedruckt. Die Druckköpfe der jeweiligen Seite des Fasermaterials können sich direkt gegenüberstehen oder auch seitlich versetzt voneinander installiert sein. Ueblicherweise wird das Fasermaterial zwischen diesen Druckköpfen hindurch bewegt. Mit dieser Ausführungsform lassen sich interessante Effekte erzielen, welche sich insbesondere beim Umschlagen des flächigen Fasermaterials erkennen lassen.

Eine weitere interessante Ausführungsform betrifft das sogenannte Imaging. Hierbei wird eine Vorlage, d.h. ein Bild welches mit dem Druck nachgestellt werden soll, digitalisiert, z.B. mittels einer Videokamera oder einem Scanner. Das digitalisierte Bild wird auf einen Computer übertragen, welcher dann mittels eines Ink-Jet Druckers das Bild auf das Fasermaterial druckt. Selbstverständlich kann das digitalisierte Bild auch bereits in dem Computer gespeichert sein, so dass die Digitalisierung entfällt. So kann ein zu druckendes Bild z.B. am Computer mit Graphik-Software erstellt worden sein. Bei dem zu druckenden Bild kann es sich z.B. auch um Buchstaben, Zahlen, Wörter, jegliche Muster oder auch komplexe verschiedenfarbige Bilder handeln. Verschiedenfarbige Bilder können z.B. durch Verwendung von mehreren Tinten mit voneinander verschiedenen Nuancen erstellt werden.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen Drucke weisen gute Allgemeineigenschaften auf; sie besitzen z.B. eine gute Lichtechtheit, gute Nassechtheiten, wie Wasser-, Wasch-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweissechtheit, eine gute Chlorenchtheit, Reibechtheit, Bügelechtheit und Plissierechtheit sowie scharfe Konturen und eine hohe

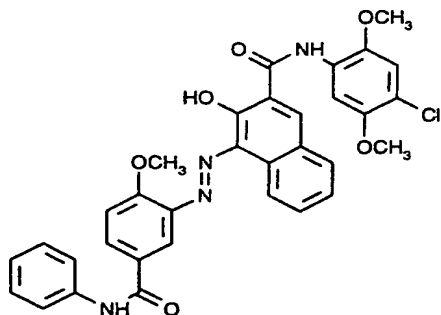
Farbstärke. Die verwendeten Drucktinten zeichnen sich durch gute Stabilität und gute Viskositätseigenschaften aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Darin sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile und die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1:

a) Ein Baumwollgewebe wird mit einer wässrigen Flotte, enthaltend 100 g/l eines handelsüblichen Acrylatbinders (°Alcoprint PBA), 5 g/l eines handelsüblichen Netzmittels (°Lyoprint AP), 10 g/l eines handelsüblichen Verdickers (°Alcoprint PTF), 25 g/l eines Vernetzers (Melamin-Formaldehydkondensat), sowie 5 g/l einer wässrigen Ammoniaklösung (30 %-ig) foulardiert (Flottenaufnahme 70%) und getrocknet.

b) Auf das gemäss Schritt a) vorbehandelte Baumwollgewebe wird eine wässrige Tinte A, enthaltend 10 Gew.% des Pigmentfarbstoffs der Formel



20 Gew.-% Diethylenglykol,  
2 Gew.-% Magnesiumchlorid und  
68 Gew.-% Wasser

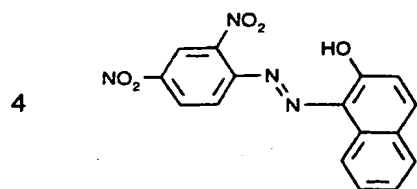
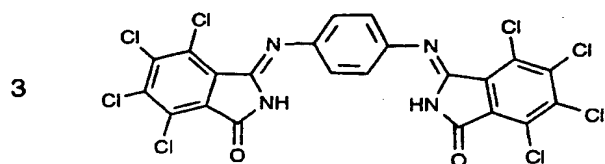
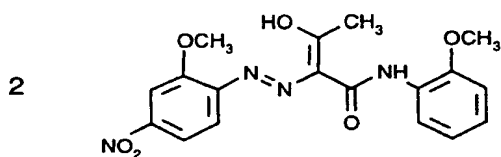
mit einem Drop-on-Demand Piezo Inkjet-Kopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet und anschliessend 90 Sekunden bei 190°C fixiert. Man erhält einen Druck mit guten Allgemeinechtheiten.

**Beispiele 2 bis 8:** Verfährt man wie in Beispiel 1, verwendet jedoch anstelle von 10 Gew.-% des dort angegebenen Pigmentfarbstoffs eine gleiche Menge eines der in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Pigmentfarbstoffe, so erhält man ebenfalls Drucke mit guten Allgemeinechtheiten.

Tabelle 1

Bsp. Farbstoff

---



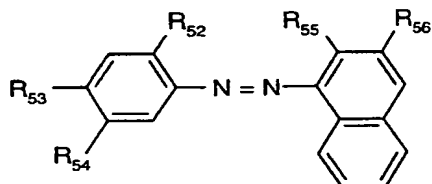
Cc1ccc(NC(=O)c2c(O)c(N=[N+]=[N-])c3ccccc23)c(C)c1CCNc1ccc2c(c1)c3c(c2)oc4c(Cl)c(Cl)c5c4n6c7c(c3)ccc8c7n(c6)CNC8

The chemical structure shows a central copper(II) ion,  $\text{Cu}^{2+}$ , coordinated by four 2,3,5,6-tetrachloro-1H-pyrazole ligands in a square planar geometry. Each ligand is a five-membered ring with two nitrogen atoms and four chlorine atoms at the 2, 3, 5, and 6 positions. The nitrogen atoms of the ligands are coordinated to the copper ion, with one bond shown as a single line and the other as a double-headed arrow, indicating a coordinate covalent bond. The copper ion is labeled  $\text{Cu}^{2+}$  in the center of the coordination plane.

Verfährt man wie in Beispiel 1, verwendet jedoch anstelle von 10 Gew.-% des dort angegebenen Pigmentfarbstoffs eine gleiche Menge des Pigmentfarbstoffes C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Red 101, C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 34, C.I. Pigment Yellow 83 oder C.I. Pigment Yellow 128, so erhält man ebenfalls Drucke mit guten Allgemeinechtheiten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Fasermaterialien mit einem Pigmentfarbstoffbinder vorbehandelt und die so vorbehandelten Fasermaterialien anschliessend mit einer wässrigen, mindestens einen Pigmentfarbstoff enthaltenden Tinte bedruckt.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Tinte verwendet, welche als Pigmentfarbstoff einen Farbstoff der Formel



(1),

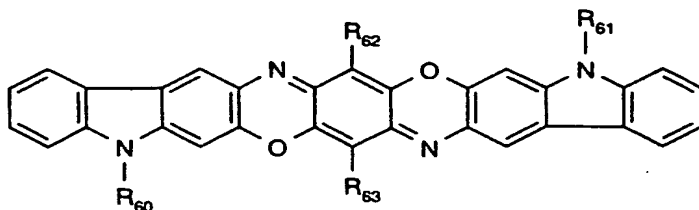
worin

R<sub>52</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Nitro oder Cyano,R<sub>53</sub> Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,R<sub>54</sub> Wasserstoff, Halogen oder Phenylaminocarbonyl,R<sub>55</sub> Wasserstoff oder Hydroxy, und

R<sub>56</sub> Wasserstoff oder ein Rest der Formel  ist, wobei

R<sub>57</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy,R<sub>58</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen, und

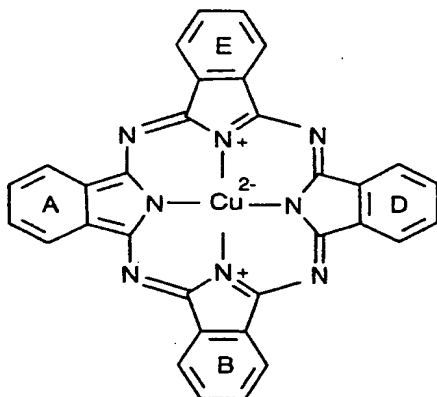
R<sub>59</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen ist,  
oder einen Farbstoff der Formel



(2),

worin

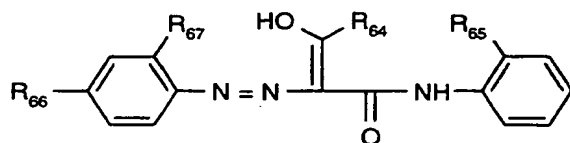
$R_{60}$  und  $R_{61}$  voneinander unabhängig  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $R_{62}$  und  $R_{63}$  Halogen sind,  
oder einen Farbstoff der Formel



(3),

wobei die Ringe A, B, D und E unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen  
substituiert sind,

oder einen Farbstoff der Formel



(4),

worin

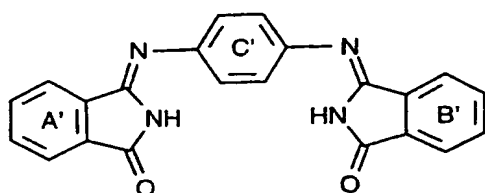
$R_{64}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

$R_{65}$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Nitro oder Cyano,

$R_{66}$  Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

$R_{67}$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Nitro oder Cyano sind,

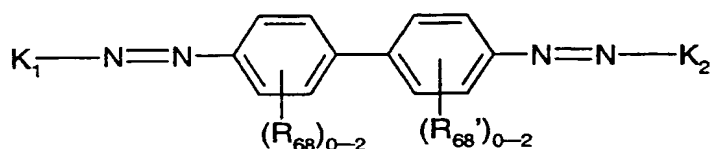
oder einen Farbstoff der Formel



(5),

wobei die Ringe A' und B' unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen substituiert sind,

oder einen Farbstoff der Formel

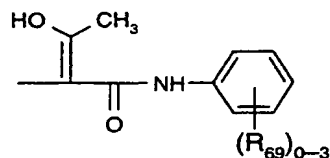


(6),

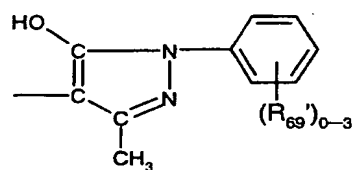
worin

$(R_{68})_{0-2}$  und  $(R_{68}')_{0-2}$  unabhängig voneinander für 0 bis 2 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Nitro oder Cyano stehen, und

$K_1$  und  $K_2$  unabhängig voneinander einen Rest der Formel



oder



bedeuten, wobei

$(R_{69})_{0-3}$  und  $(R_{69}')_{0-3}$  unabhängig voneinander für 0 bis 3 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Nitro oder Cyano, insbesondere Halogen,

$C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, stehen,

oder anorganische Pigmentfarbstoffe auf der Basis von Russ oder Eisenoxiden, enthält.



3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Tinte verwendet, welche einen Gesamtgehalt an Farbstoffen von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, enthält.
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Tinte verwendet, welche, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% Glycerin, Propylenglykol oder Diethylenglykol enthält.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fasermaterialien mit einer wässrigen Flotte vorbehandelt, welche einen Pigmentfarbstoffbinder, ein Verdickungsmittel und Alkali enthält.
6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Flotte ein Vernetzungsmittel enthält.
7. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Flotte Ammoniak enthält.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Vorbehandlung des Fasermaterials nach dem Foulardverfahren ausführt.
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes bedruckt.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fasermaterial cellulosisches Fasermaterial verwendet.
11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial nach dem Bedrucken bei einer Temperatur von 120 bis 190°C fixiert.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial nach dem Bedrucken mit ionisierender Strahlung oder durch Bestrahlung mit UV-Licht fixiert.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Drucken eine Trocknung und eine Fixierung des Druckes ausführt, wobei die Trocknung und Fixierung kontinuierlich ausgeführt werden.

14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Bedrucken, die Trocknung und die Fixierung des Druckes kontinuierlich ausgeführt werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04646

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06P5/00 D06P1/44 D06P1/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06P C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 98-434098 XP002098821 & JP 10 182962 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 7 July 1998 (1998-07-07) abstract	1-14
A	EP 0 177 111 A (TORAY INDUSTRIES) 9 April 1986 (1986-04-09) the whole document	1-14
A	EP 0 679 759 A (GERBER SCIENT PRODUCTS INC) 2 November 1995 (1995-11-02) the whole document	1-14

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 1999

Date of mailing of the international search report

05/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Blas, V

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04646

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 20084 A (BLAZER TECHNOLOGIES PTY LTD ;BONHAM ALFRED DAVID JEREMY (AU); COLE) 14 May 1998 (1998-05-14) the whole document ----	1-14
A	US 5 631 071 A (FUKUNISHI AKIRA ET AL) 20 May 1997 (1997-05-20) the whole document ----	1-14
A	EP 0 568 955 A (YOSHIDA KOGYO KK) 10 November 1993 (1993-11-10) the whole document ----	1
A	EP 0 212 655 A (CANON KK) 4 March 1987 (1987-03-04) the whole document ----	1
A	EP 0 631 005 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 28 December 1994 (1994-12-28) the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04646

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10182962 A	07-07-1998	NONE	
EP 0177111 A	09-04-1986	JP 1022311 B	26-04-1989
		JP 1590173 C	30-11-1990
		JP 61083267 A	26-04-1986
		AT 46731 T	15-10-1989
		AU 588802 B	28-09-1989
		AU 4086385 A	10-04-1986
		CA 1248708 A	17-01-1989
		US 4786288 A	22-11-1988
EP 0679759 A	02-11-1995	JP 7299902 A	14-11-1995
WO 9820084 A	14-05-1998	AU 4694297 A	29-05-1998
US 5631071 A	20-05-1997	JP 7331582 A	19-12-1995
EP 0568955 A	10-11-1993	JP 5311583 A	22-11-1993
		BR 9301064 A	16-11-1993
		CA 2094100 A	09-11-1993
		CN 1080972 A	19-01-1994
		KR 9604639 B	11-04-1996
EP 0212655 A	04-03-1987	JP 1785059 C	31-08-1993
		JP 3060951 B	18-09-1991
		JP 62053492 A	09-03-1987
		JP 1785060 C	31-08-1993
		JP 3060952 B	18-09-1991
		JP 62053493 A	09-03-1987
		DE 3688111 A	29-04-1993
		US 4725849 A	16-02-1988
EP 0631005 A	28-12-1994	CA 2115184 A	09-08-1995
		JP 2019265 C	19-02-1996
		JP 5179577 A	20-07-1993
		JP 7042658 B	10-05-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PLI/EP 99/04646

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 D06P5/00 D06P1/44 D06P1/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06P C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 98-434098 XP002098821 &amp; JP 10 182962 A (DAINIPPON INK &amp; CHEM INC), 7. Juli 1998 (1998-07-07) Zusammenfassung</p>	1-14
A	<p>EP 0 177 111 A (TORAY INDUSTRIES) 9. April 1986 (1986-04-09) das ganze Dokument</p>	1-14
A	<p>EP 0 679 759 A (GERBER SCIENT PRODUCTS INC) 2. November 1995 (1995-11-02) das ganze Dokument</p>	1-14
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Blas, V

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>1</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 20084 A (BLAZER TECHNOLOGIES PTY LTD ;BONHAM ALFRED DAVID JEREMY (AU); COLE) 14. Mai 1998 (1998-05-14) das ganze Dokument ----	1-14
A	US 5 631 071 A (FUKUNISHI AKIRA ET AL) 20. Mai 1997 (1997-05-20) das ganze Dokument ----	1-14
A	EP 0 568 955 A (YOSHIDA KOGYO KK) 10. November 1993 (1993-11-10) das ganze Dokument ----	1
A	EP 0 212 655 A (CANON KK) 4. März 1987 (1987-03-04) das ganze Dokument ----	1
A	EP 0 631 005 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 28. Dezember 1994 (1994-12-28) das ganze Dokument -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04646

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10182962 A	07-07-1998	KEINE	
EP 0177111 A	09-04-1986	JP 1022311 B	26-04-1989
		JP 1590173 C	30-11-1990
		JP 61083267 A	26-04-1986
		AT 46731 T	15-10-1989
		AU 588802 B	28-09-1989
		AU 4086385 A	10-04-1986
		CA 1248708 A	17-01-1989
		US 4786288 A	22-11-1988
EP 0679759 A	02-11-1995	JP 7299902 A	14-11-1995
WO 9820084 A	14-05-1998	AU 4694297 A	29-05-1998
US 5631071 A	20-05-1997	JP 7331582 A	19-12-1995
EP 0568955 A	10-11-1993	JP 5311583 A	22-11-1993
		BR 9301064 A	16-11-1993
		CA 2094100 A	09-11-1993
		CN 1080972 A	19-01-1994
		KR 9604639 B	11-04-1996
EP 0212655 A	04-03-1987	JP 1785059 C	31-08-1993
		JP 3060951 B	18-09-1991
		JP 62053492 A	09-03-1987
		JP 1785060 C	31-08-1993
		JP 3060952 B	18-09-1991
		JP 62053493 A	09-03-1987
		DE 3688111 A	29-04-1993
		US 4725849 A	16-02-1988
EP 0631005 A	28-12-1994	CA 2115184 A	09-08-1995
		JP 2019265 C	19-02-1996
		JP 5179577 A	20-07-1993
		JP 7042658 B	10-05-1995



<p>2000-160941/14 A60 E24 F06 G05 CIBA 1998.07.08  CIBA SPECIALTY CHEM HOLDING INC *WO 200003081-A1  1998.07.08 1998-001463(+1998CH-001463) (2000.01.20) D06P 5/00,  1/44, 1/52</p>	<p>A(3-A5A, 11-B5, 11-C4A, 12-S5Q) E(21-C1, 21-C21, 23-B, 25-B3, 25-E1) F(2-A3, 2-B2, 3-F2, 3-F3, 3-F5, 3-F6, 3-F7, 3-F8, 3-F9, 3-F10, 3-F17, 3-F31) G(2-A4A, 5-F3)</p>
<p><b>Ink-jet printing on textile, especially cellulose textile, comprises pretreatment with pigment dye binder, then printing with aqueous ink containing (in)organic pigment dye(s) (Ger)</b>  <b>C2000-050342</b> N(AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZA ZW) R(AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ UG ZW)</p> <p>Addnl. Data: MHEIDLE M, GALEA B  1999.07.05 1999WO-EP04646</p>	<p><b>USE</b>  The process is used for printing cellulose textiles (claimed), e.g. woven and knitted fabrics and breadths of cotton, linen, hemp, viscose rayon or lyocell, preferably viscose and especially cotton, mixtures, e.g. of cotton with polyester or polyamide fibers, and other fibers, e.g. wool, silk, polyvinyl, polyacrylonitrile, polyamide, aramid, polypropylene and polyurethane. It is suitable for overall printing in one color and printing in several colors, including the use of digital imaging.</p> <p><b>ADVANTAGE</b>  The process gives brilliant, strongly colored prints with good general fastness (e.g. to light, wet, chlorine, rubbing, ironing and pleating) and sharp contours. The printing inks have good stability and viscosity.</p>
<p><b>NOVELTY</b>  In ink jet printing on textiles, the textile is pretreated with a pigment dye binder and then printed with an aqueous ink containing pigment dye(s).</p>	<p><b>SPECIFIC COMPOUNDS</b>   WO 200003081-A+</p>

Specific examples additives used in the ink are glycerol, propylene glycol and diethylene glycol.

#### EXAMPLE

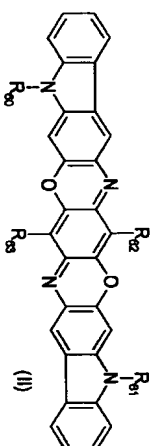
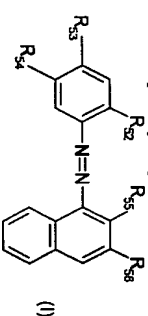
Cotton fabric was padded (70 wt. % pick-up) with an aqueous liquor containing 100 g/l acrylate binder (Alcoprint PBA RTM), 5 g/l wetting agent (Lyoprint AP RTM), 10 g/l thickener (Alcoprint PTF RTM), 25 g/l crosslinking agent (melamine-formaldehyde condensate) and 5 g/l aqueous ammonia solution (30 wt. %). After drying, it was printed with an aqueous ink containing 10 wt. % of the pigment dye 1-(5-phenylaminocarbonyl)-2-methoxyphenylazo-3-(4-chloro-2,5-dimethoxyphenylaminocarbonyl)-2-naphthol, 20 wt. % diethylene glycol, 2 wt. % magnesium chloride and 68 wt. % water, using a drop-on-demand piezo ink-jet head. The print was dried completely and fixed for 90 seconds at 190 °C. The print had good general fastness.

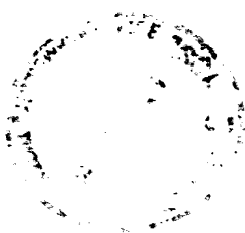
#### TECHNOLOGY FOCUS

Inorganic Chemistry - Preferred Pigments: Pigments based on carbon black or iron oxide may be used.

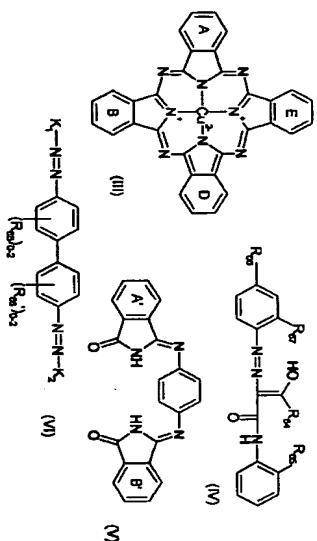
Organic Chemistry - Preferred Pigment Dyes: Suitable pigment dyes include a 1-(phenylazo)-naphthalene dye (I), carbazolo[3,2':5,6][1,4]oxazino[2,3-b]indolo[2,3-i]phenoxazine dye

(II), copper phthalocyanine dye (III), 1-arylazo-acetoacetanilide dye (IV), 1,4-bis(3-oxo-indolinyl-azamethin)-benzene dye (V) or 4,4'-disazo-diphenyl dye (VI) of the given formulae:

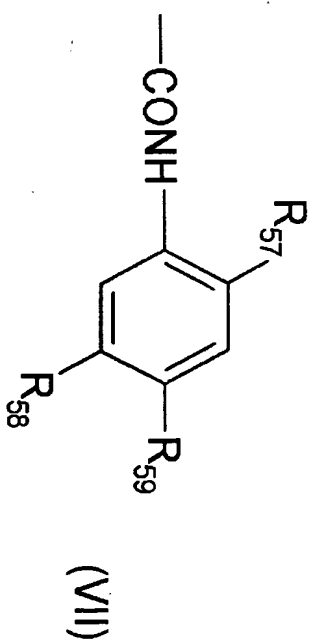




2000-160941/14



R<sub>56</sub> = hydrogen (H) or a group of formula (VII);



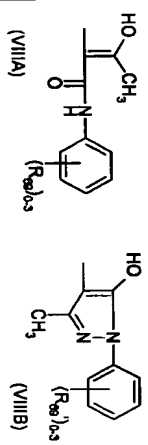
R<sub>52</sub>, R<sub>65</sub>, R<sub>67</sub> = H, halogen, 1-4 carbon (C) alkyl, 1-4 C alkoxy, nitro or cyano;  
R<sub>53</sub>, R<sub>66</sub> = H, halogen, nitro or cyano;  
R<sub>54</sub> = H, halogen or phenylaminocarbonyl;  
R<sub>55</sub> = H or hydroxyl (OH);  
R<sub>57</sub> = H, 1-4 C alkyl or 1-4 C alkoxy;  
R<sub>58</sub> = H, 1-4 C alkoxy or halogen;  
R<sub>59</sub> = H, 1-4 C alkyl, 1-4 C alkoxy or halogen;

WO 200003081-A+2

is used for printing and the print is fixed at 120-190°C or with ionizing radiation or ultraviolet light. Drying and fixing or printing, drying and fixing are carried out continuously.  
(40pp0016DwgNo.0/0)

R<sub>60</sub>, R<sub>61</sub> = 1-4 C alkyl;  
R<sub>62</sub>, R<sub>63</sub> = halogen;  
A, B, D, E, A', B' = rings optionally mono- or poly-substituted by halogen;

R<sub>64</sub> = 1-4 C alkyl;  
R<sub>68</sub>, R<sub>68</sub>' = halogen, 1-4 C alkyl, 1-4 C alkoxy, nitro or cyano;  
K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> = a group of formula (VIII A) or (VIII B);



R<sub>69</sub>, R<sub>69</sub>' = nitro, cyano or especially halogen, 1-4 C alkyl or 1-4 C alkoxy

Preferred Inks: The inks contain a total of 1-35, especially 2-5-30, more especially 5-20 wt. % pigment dye(s) and 2-30, especially 5-30, more especially 5-25 wt. % glycerol, propylene glycol or diethylene glycol.

Preferred Method: Pretreatment involves padding with an aqueous liquor containing a pigment dye binder, a thickener and an alkali and optionally also a crosslinking agent or ammonia. A piezo ink-jet head

